

PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2004
PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

15.12.-8

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OGOSHI, Isamu
Ogoshi International Patent Office
Toranomon 9 Mori Bldg. 3F
2-2, Atago 1-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0002
Japan

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 26 November 2003 (26.11.03) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference TU03-0904WO1 | |
| International application No. PCT/JP03/12660 | International filing date (day/month/year) 02 October 2003 (02.10.03) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 27 January 2003 (27.01.03) |
| Applicant NIKKO MATERIALS CO., LTD. et al | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 27 Janu 2003 (27.01.03) | 2003-017025 | JP | 21 Nove 2003 (21.11.03) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Farid ABBOU

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Telephone No. (41-22) 338 8169

Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2003

PCT/JP03/12660 #2

101543103

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

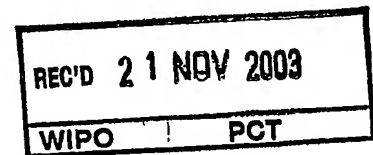
02.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月27日

出願番号
Application Number: 特願2003-017025
[ST. 10/C]: [JP2003-017025]



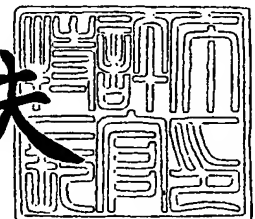
出願人
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3092114

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU150124A1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 高見 英生

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 安嶋 宏久

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100093296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小越 勇

【電話番号】 0357771662

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064194

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907962

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Ge-Cr 合金スパッタリングターゲット及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr 5～50 at %を含有するGe-Cr 合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が95%以上であることを特徴とするGe-Cr 合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】 相対密度が97%以上であることを特徴とする請求項1記載のGe-Cr 合金スパッタリングターゲット。

【請求項3】 ターゲット内の密度バラツキが±1.5%以内であることを特徴とする請求項1又は2記載のGe-Cr 合金スパッタリングターゲット。

【請求項4】 ターゲット内の組成バラツキが±0.5%以内であることを特徴とする請求項1～3のそれぞれに記載のGe-Cr 合金スパッタリングターゲット。

【請求項5】 X線回折ピークにおいて、 2θ が 20° ～ 30° におけるGe相の最大ピーク強度Aと 30° ～ 40° におけるGeCr化合物相の最大ピーク強度Bの比 B/A が0.18以上であることを特徴とする請求項1～4のそれぞれに記載のGe-Cr 合金スパッタリングターゲット。

【請求項6】 $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とするGe-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項7】 $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする請求項1～5のそれぞれに記載のGe-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項8】 BET比表面積 $0.1\sim 0.4\text{m}^2/\text{g}$ であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする請求項6又は7記載のGe-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項9】 ホットプレスを使用し、焼結温度 $760\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、面圧 $75\sim 250\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で焼結することを特徴とする請求項6～8のそ

れぞれに記載の Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットを用いてリアクティブスパッタリングにより GeCrN 系薄膜を形成する際に、成膜速度のばらつきとそれに伴う組成ずれを抑制でき、安定したスパッタリング特性を得ることができる Ge-Cr 合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、磁気ヘッドを必要とせずに記録・再生ができる高密度記録光ディスク技術が開発され、急速に関心が高まっている。この光ディスクは再生専用型、追記型、書き換え型の3種類に分けられるが、特に追記型又は書き換え型で使用されている相変化方式が注目されている。

相変化光ディスクは、基板上の記録薄膜をレーザー光の照射によって加熱昇温させ、その記録薄膜の構造に結晶学的な相変化（アモルファス \leftrightarrow 結晶）を起こさせて情報の記録・再生を行うものであり、より具体的にはその相間の光学定数の変化に起因する反射率の変化を検出して情報の再生を行うものである。

【0003】

上記の相変化は1～数 μm 程度の径に絞ったレーザー光の照射によって行なわれる。この場合、例えば1 μm のレーザービームが10m/sの線速度で通過するとき、光ディスクのある点に光が照射される時間は100nsであり、この時間内で上記相変化と反射率の検出を行う必要がある。

また、上記結晶学的な相変化すなわちアモルファスと結晶との相変化を実現する上で、熔融と急冷が光ディスクの相変化記録層だけでなく周辺の誘電体保護層やアルミニウム合金の反射膜にも繰返し付与されることになる。

【0004】

このようなことから相変化光ディスクは、Ge-Sb-Te 系等の記録薄膜層の両側を硫化亜鉛-ケイ酸化物（ZnS・SiO₂）系の高融点誘電体の保護層

で挟み、さらにアルミニウム合金反射膜を設けた四層構造となっている。

このなかで反射層と保護層はアモルファス部と結晶部との吸収を増大させ反射率の差が大きい光学的機能が要求されるほか、記録薄膜の耐湿性や熱による変形の防止機能、さらには記録の際の熱的条件制御という機能が要求される（例えば、非特許文献 1 参照）。

このように、高融点誘電体の保護層は昇温と冷却による熱の繰返しストレスに対して耐性をもち、さらにこれらの熱影響が反射膜や他の箇所に影響を及ぼさないようにし、かつそれ自体も薄く、低反射率でかつ変質しない強靱さが必要である。この意味において誘電体保護層は重要な役割を有する。

【0005】

一般に、DVD-RAM等の相変化光ディスクは、書き換え回数が $10^5 \sim 10^6$ 回を保証しているが、上記の記録層を保護する目的で使用していた硫化亜鉛-ケイ酸化物 ($ZnS \cdot SiO_2$) 系層からのS等の拡散により書き換え特性が劣化するという問題が出てきた。

この解決方法として、記録層と保護層との間に中間層を設けることが行なわれており、特にその中間層用材料としてGeCrN系の材料が提案されている。

GeCrN系の中間層を形成するに際しては、通常Ge-Cr合金ターゲットを使用し、窒素ガス雰囲気中でのリアクティブスパッタリング（反応性スパッタリング）が行なわれている。

しかし、従来のターゲットでは成膜速度のばらつきがあり、これが原因で膜組成のずれを引き起こし不良品となって歩留まりが低下するという問題が発生した。

【0006】

従来の技術としては、Ge-Cr系等の材料を使用し、厚さ方向と直交する組成不連続面を設定し、スパッタリング開始する側の面である上面と組成不連続面との間を第1の領域とし、さらに使用開始直後から複数の成分を所望の割合で含む薄膜が形成されるように、第1領域部中の各成分をスパッタ率の低いものほど上記薄膜の割合に比較して多くなるように設定した技術が開示されている（特許文献 1 参照）。

【0007】

また、従来のGe-Cr系等のスパッタリングターゲットとして、ターゲット表面の面方位をX線回折法で測定した際に、(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比(220)/(111)が0.3以上とされ、さらにこの(220)/(111)ピーク強度は、ターゲット表面全体としてのバラツキが±30%以内とされるターゲットが開示されている(特許文献2参照)。

また、従来のGe-Cr系等のスパッタリングターゲットとして、ターゲットを構成する高純度Ge又はGe合金は、Ag含有量及びAu含有量がそれぞれ5ppm以下であり、さらに同Ag含有量及びAu含有量のバラツキがそれぞれ30%以内であるターゲットが開示されている(特許文献3参照)。

【0008】

【特許文献1】

特開2000-178724号公報

【特許文献2】

特開2002-38258号公報

【特許文献3】

特開2002-69624号公報

【非特許文献】

「光学」26巻1号 P. 9～15

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、相変化光ディスクの記録層と保護層との間の中間層として、リアクティブスパッタリングによって成膜されるGeCrN系層の成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、製品歩留まりを上げることができるGe-Cr合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を得る。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、ターゲッ

ト密度、さらには密度、組成のばらつき等を最適条件にすることにより、成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、製品歩留まりを上げることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

1. Cr 5～50 at %を含有するGe-Cr合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が95%以上であることを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲット
 2. 相対密度が97%以上であることを特徴とする上記1記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット
 3. ターゲット内の密度バラツキが±1.5%以内であることを特徴とする上記1又は2記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット
 4. ターゲット内の組成バラツキが±0.5%以内であることを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット
 5. X線回折ピークにおいて、 2θ が 20° ～ 30° におけるGe相の最大ピーク強度Aと 30° ～ 40° におけるGe-Cr化合物相の最大ピーク強度Bの比 B/A が0.18以上であることを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット
- を提供する。

【0011】

本発明はさらに

6. $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法
7. $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法
8. BET比表面積 $0.1\sim 0.4\text{ m}^2/\text{g}$ であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする上記6又は7記載のGe-Cr合金スパッタリ

ングターゲットの製造方法

9. ホットプレスを使用し、焼結温度 $760 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、面圧 $75 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$ の条件で焼結することを特徴とする上記 6～8 のそれぞれに記載の Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のスパッタリングターゲットの特徴は、Cr 5～50 at % を含有する Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットの相対密度が 95 % 以上であること、さらには相対密度が 97 % 以上であることである。

この高密度 Ge-Cr 合金ターゲットは、 $75 \mu\text{m}$ 以下（「ふるい下 $75 \mu\text{m}$ 」本願明細書中、同様に使用する）の Cr 粉と、 $250 \mu\text{m}$ 以下（「ふるい下 $250 \mu\text{m}$ 」本願明細書中、同様に使用する）、BET 比表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である Ge 粉を均一に分散混合させた後、焼結することによって製造することができる。

【0013】

このような高密度 Ge-Cr 合金ターゲットは、リアクティブスパッタリングによって成膜される GeCrN 系薄膜の成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、不良品の発生を著しく低減させることができる。

そしてこのようにして形成される GeCrN 系薄膜は、相変化光ディスクの記録層と保護層との中間層として極めて有効である。

Ge 粉の比表面積と GeCr ターゲットの相対密度 % との関係を図 1 に示す。また、Cr 粒径と GeCr ターゲットの相対密度 % との関係を図 2 に示す。これらは、それぞれの粉末のふるい下で使用した場合のターゲットの相関図である。また、これらはいずれも Ge-20 at % Cr、 $800^{\circ}\text{C} \times 150 \text{ kg/cm}^2$ の条件ホットプレスした場合である。

【0014】

Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットの相対密度が 95 % 未満であると、成膜速度及び膜組成のばらつきが増加し、製品歩留まりが低下する。

また、ふるい下 $75\mu\text{m}$ を超える Cr 粉、ふるい下 $250\mu\text{m}$ を超えかつ BET 比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ を超える Ge 粉を使用して焼結した場合、相対密度 95% 以上が達成できず、同様に成膜速度及び膜組成のばらつきが増加し、製品歩留まりが低下する。

また、Ge-Cr 合金スパッタリングターゲット内の密度バラツキが $\pm 1.5\%$ 以内であること、さらにはターゲット内の組成バラツキが $\pm 0.5\%$ 以内であることが望ましい。これによって成膜速度及び膜組成のばらつきをさらに改善することができる。

Ge-Cr 合金スパッタリングターゲット内には、GeCr 化合物相及び Ge 相が存在し、X線回折ピークにおいて、 2θ が $20^\circ \sim 30^\circ$ における Ge 相の最大ピーク強度 A と $30^\circ \sim 40^\circ$ における GeCr 化合物相の最大ピーク強度 B の比 B/A が 0.18 以上であることが望ましい。これによって、均一性をさらに改善することができる。

【0015】

Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造に際しては、BET 比表面積 $0.1 \sim 0.4\text{m}^2/\text{g}$ である Ge 粉を均一に分散混合させた後、焼結することが望ましい。

さらに、上記焼結に際しては、ホットプレスを使用し、焼結温度 $760 \sim 900^\circ\text{C}$ 、面圧 $75 \sim 250\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で焼結することが望ましい。

これによって、さらに安定した相対密度が 95% 以上の Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットを製造することができる。

また、スパッタリングターゲットの密度の向上は、空孔を減少させ結晶粒を微細化し、ターゲットのスパッタ面を均一かつ平滑にすることができるので、スパッタリング時のパーティクルやノジュールを低減させ、さらにターゲットライフも長くすることができるという著しい効果を有する。

【0016】

【実施例および比較例】

以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特

許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

【0017】

(実施例1)

純度5N(99.999%)、ふるい下100 μ mのGe粉と3N(99.9%)、ふるい下55 μ mのCr粉を準備し、これらの粉をGe-20at%Crとなるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度800°C、圧力150kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は99%(100%密度で5.54g/cm³)であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

【0018】

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン雰囲気(Ar:N₂=25:50sccm)下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に300Åの厚さにGeCrN膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表4及び表5に示す。

【0019】

【表1】

密度ばらつきとXRD強度

| サンプル | 密度 | | |
|------|-------|-------|-------|
| 実施例1 | 99.0% | 98.7% | 99.4% |
| 実施例2 | 95.5% | 96.0% | 97.0% |
| 実施例3 | 98.8% | 99.5% | 99.2% |
| 比較例1 | 88.0% | 90.2% | 92.0% |
| 比較例2 | 90.3% | 95.2% | 92.0% |

【0020】

【表2】

組成ばらつき

| サンプル | 組成 | | |
|------|-------|-------|-------|
| 実施例1 | 19.6% | 20.2% | 19.8% |
| 実施例2 | 19.7% | 20.4% | 19.9% |
| 実施例3 | 50.2% | 49.6% | 50.2% |
| 比較例1 | 19.9% | 18.9% | 20.6% |
| 比較例2 | 19.7% | 21.5% | 19.2% |

【0021】

【表3】

XRD 強度比

| サンプル | B/A |
|------|------|
| 実施例1 | 0.24 |
| 実施例2 | 0.31 |
| 比較例1 | 0.10 |
| 比較例2 | 0.16 |

【0022】

【表4】

| サンプル | 膜厚 (nm) | | | | | | | | | 平均 | σ |
|------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | |
| 実施例1 | 290 | 325 | 295 | 315 | 330 | 310 | 285 | 290 | 290 | 303.3 | 17.0 |
| 実施例2 | 290 | 315 | 300 | 300 | 325 | 310 | 280 | 305 | 285 | 301.1 | 14.5 |
| 実施例3 | 285 | 320 | 280 | 315 | 335 | 320 | 275 | 310 | 290 | 303.3 | 21.2 |
| 比較例1 | 300 | 330 | 280 | 360 | 355 | 320 | 280 | 315 | 260 | 311.1 | 34.3 |
| 比較例2 | 315 | 295 | 260 | 350 | 345 | 275 | 325 | 255 | 265 | 298.3 | 36.8 |

【0023】

【表 5】

| サンプル | 透過率 (%) 630nm | | | | 平均 | σ |
|-------|---------------|------|------|------|------|----------|
| | A | B | C | D | | |
| 実施例 1 | 78.5 | 78.4 | 77.6 | 77.6 | 78.0 | 0.5 |
| 実施例 2 | 79 | 78.8 | 78.2 | 77.9 | 78.5 | 0.5 |
| 実施例 3 | 50.2 | 49.5 | 51.3 | 50.5 | 50.4 | 0.7 |
| 比較例 1 | 79.2 | 73.2 | 74.3 | 84.1 | 77.7 | 5.0 |
| 比較例 2 | 77.2 | 84.5 | 76.5 | 84.1 | 80.6 | 4.3 |

【0024】

(実施例 2)

純度 5N (99.999%)、ふるい下 200 μm の Ge 粉と 3N (99.9%)、ふるい下 55 μm の Cr 粉を準備し、これらの粉を Ge-20 at% Cr となるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度 800°C、圧力 100 kg/cm² の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は 96% (100%密度で 5.54 g/cm³) であった。このターゲットの 3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表 1 に示す。

【0025】

同様にターゲットの 3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表 2 に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側の X線回折強度を測定した結果を表 3 に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン (Ar : N₂ = 25 : 50 sccm) 雰囲気下、電力 200W の条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に 300 Å の厚さに GeCrN 膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表 4 及び表 5 に示す。

【0026】

(実施例 3)

純度 5N (99.999%)、ふるい下 75 μm の Ge 粉と 3N (99.9%)、ふるい下 25 μm の Cr 粉を準備し、これらの粉を Ge-50 at% Cr となるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度 8

00°C、圧力150 kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は97% (100%密度で5.97 g/cm³)であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

【0027】

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン (Ar:N₂=25:50 sccm) 雰囲気下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に300 Åの厚さにGeCrN膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表4及び表5に示す。

【0028】

(比較例1)

純度5N (99.999%)、ふるい下300 μmのGe粉と3N (99.9%)、ふるい下150 μmのCr粉を準備し、これらの粉をGe-20at%Crとなるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度800°C、圧力50 kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は90% (100%密度で5.54 g/cm³)であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

【0029】

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン (Ar:N₂=25:50 sccm) 雰囲気下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基

板上に 300 Å の厚さに GeCrN 膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表 4 及び表 5 に示す。

【0030】

(比較例 2)

純度 5N (99.999%)、ふるい下 350 μm の Ge 粉と 3N (99.9%)、ふるい下 75 μm の Cr 粉を準備し、これらの粉を Ge-20 at% Cr となるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度 750°C、圧力 100 kg/cm² の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は 93% (100%密度で 5.54 g/cm³) であった。このターゲットの 3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表 1 に示す。

【0031】

同様にターゲットの 3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表 2 に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側の X線回折強度を測定した結果を表 3 に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン (Ar : N₂ = 25 : 50 sccm) 雰囲気下、電力 200W の条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に 300 Å の厚さに GeCrN 膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表 4 及び表 5 に示す。

【0032】

表 1 に示す実施例 1～3 及び比較例 1～2 から明らかなように、実施例 1～3 の相対密度はいずれも 95% 以上であり、実施例 1 及び実施例 3 については、相対密度 97% 以上を達成している。そしていずれも、ターゲット内の密度ばらつきが ±1.5% 以内であった。

これらに対し、比較例 1 及び比較例 2 の相対密度は 95% 未満であり、ターゲット内の密度ばらつきが ±1.5% を超えていた。

表 2 は組成のばらつきを示すものであるが、実施例 1～3 のターゲット内の組成ばらつきはいずれも ±0.5% 以内であった。

これらに対し、比較例 1 及び比較例 2 のターゲット内の組成ばらつきは±0.5%を超えていた。

【0033】

表 3 は、実施例 1～3 と比較例 1～2 の前記 Ge 相の最大ピーク強度 A と 30°～40°における GeCr 化合物相の最大ピーク強度 B の比 B/A を示すものであるが、実施例 1～3 は本発明の条件である 0.18 以上を満たしている。しかし、比較例 1～2 については B/A が 0.18 未満であった。

以上の特性を持つターゲットを使用して、膜厚及び透過率のばらつきをみた評価結果を表 4 に示したが、実施例 1～3 は膜厚及び透過率のばらつきが著しく少ないことが分かる。これに対して比較例 1～2 はいずれも膜厚及び透過率のばらつきが大きく、ターゲットとして好ましくないことが分かる。

【0034】

また、本発明の高密度スパッタリングターゲットは、スパッタ時に発生するパーティクルやノジュールを低減でき、膜厚均一性も向上できる効果を有することが分かった。これに対し、比較例 1～2 は密度が低いことに起因してスパッタリングの際に異常放電が発生し、そしてこれらに起因してパーティクル（発塵）やノジュールが増加するという問題があることが分かった。

以上から、本発明のスパッタリングターゲットは、相変化光ディスクの記録層と保護層との間中間層として、リアクティブスパッタリングによって成膜される GeCrN 系層の形成に極めて有効であることが分かる。

【0035】

【発明の効果】

本発明の高密度 Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットを用いてリアクティブスパッタリングにより GeCrN 系薄膜を形成する場合、成膜速度のばらつきとそれに伴う組成ずれを効果的に抑制でき、安定したスパッタリング特性を得ることができるという優れた効果を有する。これによって、不良品の発生率を著しく低減させることができる。またスパッタリングの際に、発生するパーティクルやノジュールを低減でき、膜厚均一性も向上できる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

Ge 粉の比表面積と GeCr ターゲットの相対密度%との相関を示す図（グラフ）である。

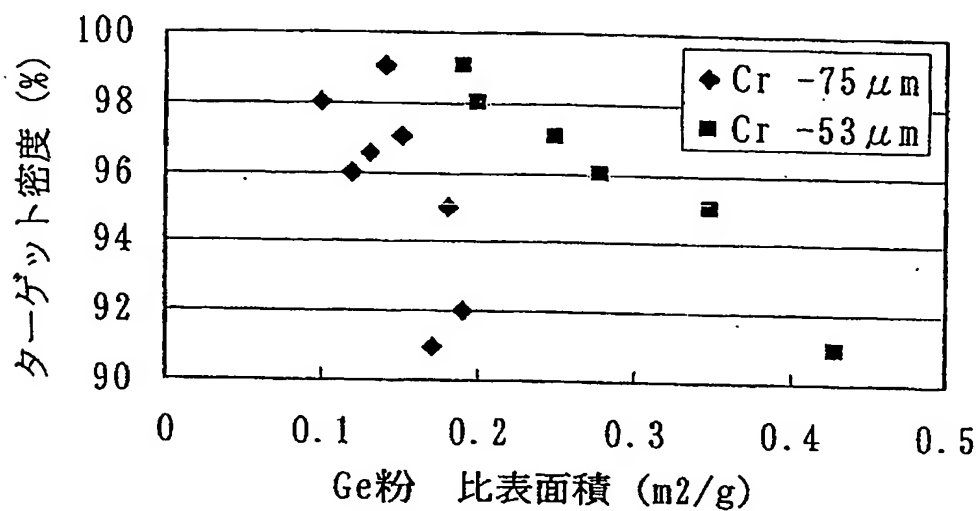
【図 2】

Cr 粒径（ふるい下）と GeCr ターゲットの相対密度%との相関を示す図（グラフ）である。

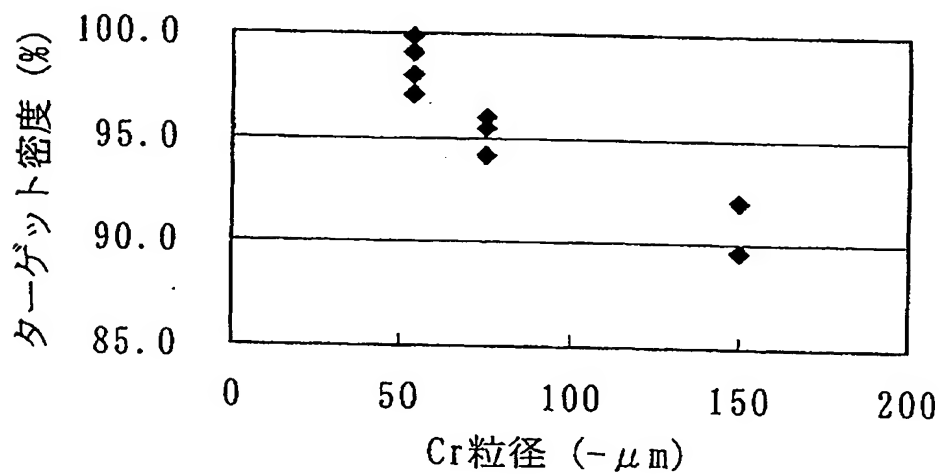
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】

要約書

【要約書】

【課題】 相変化光ディスクの記録層と保護層との間中間層として、リアクティブスパッタリングによって成膜されるGeCrN系層の成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、製品歩留まりを上げることができるGe-Cr合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を得る。

【解決手段】 Cr 5～50 at %を含有するGe-Cr合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が95%以上であることを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲット及び平均粒径75 μm以下のCr粉と、平均粒径250 μm以下でありかつBET比表面積0.4 m²/g以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-017025 |
| 受付番号 | 50300120325 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成15年 1月28日 |

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月27日

次頁無

特願 2003-017025

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

1999年 8月 2日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ